

## ⑫ 公表特許公報(A)

平3-502219

⑬ 公表 平成3年(1991)5月23日

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(5)

D 21 H 17/67

8723-4L D 21 H 3/78  
8723-4L 3/28

※

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 紙状または厚紙状原材料およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-511642

⑰ 出 願 平1(1989)10月28日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)7月6日

⑲ 国際出願 PCT/EP89/01287

⑳ 国際公開番号 WO90/05211

㉑ 国際公開日 平2(1990)5月17日

優先権主張 ㉒ 1988年11月7日 ㉓ 西ドイツ(DE) ㉔ P3837746.2

㉕ 発 明 者 ツアウナー マンフレート

ドイツ連邦共和国、デー-8359 オルテンブルク、フラウエンフェルト 7

㉖ 出 願 人 ツアウナー マンフレート

ドイツ連邦共和国、デー-8359 オルテンブルク、フラウエンフェルト 7

㉗ 代 理 人 弁理士 浜田 治雄

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

## 請求の範囲

1. 無機繊維、無機粒子状添加物並びに有機バインダまたは凝集剤を含有する紙、厚紙または板紙状材料であって、

(1) 粒子状無機添加物が材料の乾物の40~80重量%を構成し、

(2) 無機粒子状添加物が、

(2.1) 基材充填剤(その内少なくとも20重量%が $<2\mu\text{m}$ の粒子径を有し、20重量%以下が一方で $>20\mu\text{m}$ 、他方で $<0.5\mu\text{m}$ の粒子径を有する)、および(2.2) アニオン性凝集性活性顔料(その内少なくとも50重量%が $<2\mu\text{m}$ の一次粒子径を有する)から構成され、

(3.1) 有機凝集剤が、100,000~2,000,000の平均分子量と0.01~0.3の置換の程度とを有するカチオン性重合体炭水化物であり、材料の乾物を基準として0.5~6重量%の量で存在し、

(3.2) 凝集に際して、1000gの基材充填剤は0.1mモルを越えるものと結合することはできず、1000gのアニオン性凝集性活性顔料は少なくとも0.1mモルのカチオン性炭水化物と結合することができる

ことを特徴とする紙、厚紙または板紙状材料。

2. 粒子状無機添加物(1)が、材料の乾物を基準として、約50~75重量%、好ましくは約60~75重量%の量であることを特徴とする請求項1記載の材料。

3. 無機繊維が、ガラス繊維、鉱物繊維、ケイ酸繊維、ベアサルト(basalt)繊維および/または酸化アルミニウム繊

維であることを特徴とする請求項1または2記載の材料。

4. 無機繊維の少なくとも80%が、1~6mmの範囲の長さを有することを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載の材料。

5. 粒子状無機基材充填剤(2.1)が、 $\text{SiO}_2$ 、カオリン、酸化アルミニウム、フラー土、石膏、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、パーライト、バーミキュライトおよび/または公知の紙充填剤または合成物質およびペイントの充填剤のような他のものであることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の材料。

6. 無機基材充填剤(2.1)の含量が、材料の乾物を基準として、35~75、好ましくは55~70重量%の量であることを特徴とする請求項1乃至5いずれかに記載の材料。

7. 無機基材充填剤(2.1)の35~99重量%が $<2\mu\text{m}$ の粒子径を有し、10重量%以下が $>20\mu\text{m}$ の粒子径を有することを特徴とする請求項1乃至6いずれかに記載の材料。8. アニオン性凝集性活性顔料(2.2)が、水酸化アルミニウム、ベントナイトまたはコロイド状アモルファス $\text{SiO}_2$ であることを特徴とする請求項1乃至7いずれかに記載の材料。

9. 水酸化アルミニウムが、アルカリ・アルミネートと酸とから、好ましくはナトリウム・アルミネートと硫酸とから、またはアルミニウム塩とアルカリとから、好ましくは硫酸アルミニウムと苛性ソーダとから、発生期(nascendi)状

態で得られることを特徴とする請求項8記載の材料。

10. 無機粒子状添加物(2)とカチオン性重合体炭水化物(3)との間の比率を、過剰な電荷が存在しないものとする特徴とする請求項1乃至9いずれかに記載の材料。
11. カチオン性重合体炭水化物(3)が、カチオン性澱粉、カチオン性アミロペクチン、カチオン性ガラクトマンナンおよび/またはカチオン性カルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項1乃至10いずれかに記載の材料。
12. カチオン性重合体炭水化物(3)の含量が、材料の乾物を基準として、1~5、好ましくは1~3重量%の量であることを特徴とする請求項1乃至11いずれかに記載の材料。
13. カチオン性重合体炭水化物(3)が、初発炭水化物と第4級アンモニウム化合物とを反応させることにより得られる請求項1乃至12いずれかに記載の材料。
14. カチオン性重合体炭水化物(3)が、200,000~1,000,000、好ましくは300,000~800,000の平均分子量と0.15~0.02の置換の程度とを有することを特徴とする請求項1乃至13いずれかに記載の材料。
15. カチオン性、アニオン性または非イオン性保留助剤を更に含有することを特徴とする請求項1乃至14いずれかに記載の材料。
16. 保留助剤が、材料の乾物を基準として、約0.02~0.2重量%の量で存在することを特徴とする請求項1乃至15いずれかに記載の材料。

至15いずれかに記載の材料。

17. 保留助剤が、約100万~1000万の分子量を有するカチオン性ポリアクリルアミド、または約80,000~300,000の分子量を有するカチオン性ポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項15または16記載の材料。
18. 湿潤紙力増強剤を更に含有することを特徴とする請求項1乃至17いずれかに記載の材料。
19. 三次元成形体としての請求項1乃至18いずれかに記載の材料。
20. 請求項1乃至19いずれかに記載の材料を製造するに際し、無機繊維と粒子状無機基材充填剤(2.1)との水性分散体を活性顔料(2.2)の水性懸濁物と混合し、カチオン性重合体炭水化物(3)を成形の直前にこの混合物に添加することを特徴とする請求項1乃至19いずれかに記載の材料の製造方法。
21. カチオン性重合体炭水化物(3)の添加に続いて水性混合物中でフロックが形成された後に成形を行うことを特徴とする請求項20記載の方法。
22. カチオン性重合体炭水化物(3)の添加に続いて少くとも10秒終了時点で成形を行うことを特徴とする請求項20または21記載の方法。
23. カチオン性重合体炭水化物(3)の添加に続いて保留助剤を添加することを特徴とする請求項20乃至22記載の方法。
24. 無機繊維および無機基材繊維(2.1)並びに活性顔料

(2.2)を分散体の製造の前に別々に湿式分散に供することを特徴とする請求項20乃至23いずれかに記載の方法。

25. 例えば公知の紙、厚紙または板紙装置により材料を製造するか、これが三次元成形体に関する場合は、繊維注型方法により、またはなお湿潤状態にある繊維ウェブを介して製造することを特徴とする請求項20乃至24いずれかに記載の方法。

#### 明細書

#### 紙状または厚紙状原材料およびその製造方法

本発明は、無機構成成分すなわち無機繊維および無機粒子状添加物、すなわち充填剤および顔料の部分が極めて多い紙、厚紙または板紙状材料に関する。

有機繊維を基材とする紙の強度は、有機繊維間の水素結合の形成に依存することが一般に知られている。また、繊維を互いに機械的に分離することにより、無機充填剤が、水素結合により結合するのに有効な繊維表面を低減させるか、または結合し得る繊維上のスポットをブロックし、より弱い繊維-充填剤-繊維結合によりこれらを置換し、これにより微細繊維の強度が顕著に低減することが知られている。

よって、紙または板紙状材料を製造するに際して無機繊維および充填剤のみを使用すると(すなわち、水素結合により結合し得ない物質)、得られる材料の強度が低くなる。

ガラス繊維または鉱物ウール繊維のような無機繊維、粘土およびベントナイトのような無機粒子状充填剤、並びに有機バインダのような加水分解された澱粉を含有する紙状材料は、EP-A-0109782号およびEP-A-027705号から公知である。しかしながら、有機繊維も強度改良および脆性低減に使用される。

無機繊維、シリカゾル並びにアニオン性澱粉を含有する成形部分の連続製造方法は、DE-E-2606487号から公知である。しかしながら、これらの形成部分は、無機粒子

状充填剤を全く含有しない。

EP-B-080986号(AT-E-13777)は紙の製造方法を開示するが、これによれば、有機繊維すなわちセルロース繊維、鉱物充填剤、アニオン性コロイド状ケイ酸並びにカチオン性グア(guar)を含有する生成物が得られる。有機繊維の部分が多いため、この種の生成物は可燃性であり、したがって高温の用途には適切ではない。

無機繊維および／または比較的大きなフロック、アニオン性シリカゾル並びにカチオン性澱粉を含有する多孔質無機シートの製造方法はUS-A-3253978号から公知である。しかしながら、この種のシートは微細無機充填剤を全く含有せず、その強度は適切なものではない。

無機繊維、無機充填剤並びに大部分のカチオン性グアを含有する低密度の繊維材料はGB-A-2127867号から公知である。無機充填剤は、比較的少量で使用される標準的な充填剤である。更に、無機繊維上にグアを沈澱させるためにボラックス(borax)が添加される。

ボール粘土のマトリックス中に無機繊維を含有する繊維シート材料はGB-A-2031043号から公知である。脱水の速度を調節するために、この材料はベントナイトをも含有することができる。加水分解性澱粉がバインダとして使用される。更に、この材料は、比較的大部のセルロース繊維を含有する。

熱断熱性材料の製造はUS-A-3702279号から公知であり、これにより無機繊維は無機ゾル、この場合はゾル

ゲルのバインダと混合される。この材料は、粒子状無機添加物を全く含有しない。有機バインダは使用されていない。この材料は乾燥の後に焼結される。

本発明は、一方で不燃性であり他方で高い強度および可撓性を有し、容易に加工し得る紙、厚紙または板紙状材料を提供することを基礎とする。現在に至るまで、これらの特性は同時に成立しないものであった。すなわち、現在に至るまで、高い強度および可撓性並びに良好な加工性を有する繊維材料を製造するには、比較的大部の有機繊維(これは勿論燃焼性を増加させる)を使用する必要があると考えられていた。

この目的を達成するため、本発明は、無機繊維、無機粒子状添加物並びに有機バインダまたは凝集剤を含有する紙、厚紙または板紙状材料であって、

(1) 粒子状無機添加物が材料の乾物の40~80重量%を構成し、

(2) 無機粒子状添加物が、

(2.1) 基材充填剤(その内少なくとも20重量%が $<2\mu\text{m}$ の粒子径を有し、20重量%以下が一方で $>20\mu\text{m}$ 、他方で $<0.5\mu\text{m}$ の粒子径を有する)、および

(2.2) アニオン性凝集性活性顔料(その内少なくとも50重量%が $<2\mu\text{m}$ の一次粒子径を有する)から構成され、

(3.1) 有機凝集剤が、100,000~2,000,000の平均分子量と0.01~0.3の置換の程度とを有するカチオン性重合体炭水化物であり、材料の乾物を基準として0.5~6重量%の量で存在し、

(3.2) 凝集に際して、1000gの基材充填剤は0.1mモルを超えるものと結合することはできず、1000gのアニオン性凝集性活性顔料は少なくとも0.1mモルのカチオン性炭水化物と結合することができることを特徴とする紙、厚紙または板紙状材料の使用を提案するものである。

本発明による材料は可燃性ではない。これらは、DIN 4102の要求に合致する。その良好な強度特性により、この発明による材料は、紙、厚紙並びに板紙に類似するセルロース繊維を基礎として更に容易に加工することができる。この材料は、通常の紙、厚紙または板紙装置により製造することができる。

良好な強度特性は驚くべきものである。強度値は、充填剤含量の上昇および粒子の微細性の増加と共に劇的に減少するというのが従来の観点だったためである。比較すると、本発明による材料の強度値は、更なる限界内で、量の増加と共に、また粒子状無機添加物の粒子微細性の増加と共に増加する。

この発明によれば、「粒子状無機添加物」には繊維状添加物は包含されない。繊維の長さは一般にミリメートルのオーダーにあるためである。「粒子寸法」は粒子の最大の次元であると理解され、これは例えば扁平な粒子について重要である。アニオン性凝集性活性顔料の粒子は、時として比較的大きい凝集物を形成する傾向がある。したがってこの発明によれば、粒子寸法は一次粒子の寸法と理解される。

強度特性の改良は、恐らくアニオン性凝集性活性顔料およ

びカチオン性重合体炭水化物が、一方で無機繊維により、他方で無機粒子状基材充填剤により吸収されるという事実に依存する。基材充填剤粒子は繊維の表面に沈降し、この様にしてこの種の平滑な無機繊維が互いに摺動することが防止され、これによりスリップしない不織布繊維が得られる。無機繊維は、植物繊維の場合のように、水素結合による結合により、または収縮と組合せた架橋結合を介して強度を進展させることはできない。純粋に無機繊維から作製されたシートの強度は、有機バインダの助けによる繊維の接点における個々の繊維の互いの「接着」を基礎とする。この種の不織布は、無機繊維の低い可撓性のため、繊維-繊維接点数が比較的少く、更に従来の紙製造方法における脱水の再の有機バインダの残留は極めて小さい。よって最終生成物の強度は低い。

表面の寸法および構造により、並びにその荷電特性により、この発明に従って使用する基材充填剤は、適切なカチオン性炭水化物と共にフロックを形成し得る。水系における凝集に際して、無機繊維は充填剤により包埋される。結果的に、この発明によれば、接点の数(繊維-繊維、充填剤-繊維、充填剤-充填剤)並びに炭水化物の保留は、充填剤の添加により増加する。全ての可能な繊維-繊維交差点部分が充填剤により完全かつ欠陥なく包埋され、凝集剤が均一に分布する場合にのみ、良好な構造強度が達成される。これは、適切に形成されたフロックを用いてのみ可能である。この発明によれば、凝集は、凝集性活性顔料の補助により調節される。これらはそのアニオン性荷電ポテンシャルにより凝集点を置換



することができ、更にマイクロフロクの形成を介して、カチオン性炭水化物と共にその良好な分布に貢献する。更に、アニオン性凝集性活性顔料は、充填剤-充填剤および繊維-充填剤化合物における欠陥を閉鎖する。

前記した反応機構により、これは、相乗効果も生起し得る極めて複雑な系であることが明らかである。したがって、この発明による材料の個々の成分、すなわち繊維、基材充填剤、アニオン性凝集性活性顔料並びにカチオン性炭水化物は、添加する種類および量について、互いに厳密に合致する必要がある。

無機繊維については全く制限はない。しかしながら、潜在的に発癌性のアスベスト繊維を健康に無害な繊維によって置換する繊維材料を提供することはこの発明の目的である。これらには、他のものの内、ガラス繊維、鉱物繊維、ケイ酸繊維、ベーサルト(basalt)繊維および/または酸化アルミニウム繊維が含まれる。無機繊維の厚さおよび長さは、広範囲に変動し得る。好ましくは、無機繊維の少なくとも80%が約1~6mmの範囲の長さを有する。組成、長さ並びに厚さについて互いに異なる無機繊維の混合物も使用することができる。

また、粒子状無機基材充填剤についても全く制限はない。例えば、 $\text{SiO}_2$ 、カオリン、酸化アルミニウム、フラー土、石膏、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、パーライト、バーミキュライトおよび/または公知の紙充填剤または合成物質およびペイントの充填剤のような他のものが適切で

ある。

石膏やフラー土のようなこれらの基材充填剤の幾つかは、結晶水を与えるか、加熱に際して水を吸着し、このようにして耐火炎性である。炭酸カルシウムは、高温では一酸化炭素を与えるが、比較し得る効果を有する。

無機基材充填剤の含量は、材料の乾物を基準として、一般に35~75重量%、好ましくは55~70重量%の量とする。

好ましくは、35~99重量%の無機基材充填剤が $<2\mu\text{m}$ の粒子寸法を有し、10重量%以下が $>20\mu\text{m}$ の粒子寸法を有するものとする。

アニオン性凝集性活性顔料は、好ましくは水酸化アルミニウム、ペントナイトまたはコロイド状アモルファス $\text{SiO}_2$ とする。活性顔料の含量は、材料の乾物を基準として、一般に約1~15、好ましくは2~10重量%とする。

アニオン性コロイド状アモルファス $\text{SiO}_2$ を使用する場合、30~40%水性分散体の形態で使用するのが好適である。好ましくは、希釈した水ガラス溶液と酸性カチオン交換体とを接触させ、得られたゾルをエー징ングして得られるアニオン性シリカゾルを使用する。二酸化ケイ素表面と反応しマイナス荷電を生成するアルカリ性媒体中でこれらを分散させる。マイナス荷電のために粒子は互いに反発し、これにより生成物の安定化をもたらす。例えばルドックス(デュボン社の登録商標)の名称で適切な市販品が市販されているが、他の製品も使用することができる。

活性顔料として水酸化アルミニウムを使用する場合、これはアルカリ・アルミネートと酸とから、好ましくはナトリウム・アルミネートと硫酸とから、またはアルミニウム塩とアルカリとから、好ましくは硫酸アルミニウムと苛性ソーダとから発生期(nascendi)状態で製造することができる。

ペントナイトを活性顔料としてを使用する場合、膨潤し得るアルカリ・ペントナイトが好適である。

無機粒子状添加物とカチオン性重合体炭水化物との比率は、好ましくは最適のフロクが形成されるべく過剰の荷電が存在しないようなものとする。

好適な重合体炭水化物には、カチオン性澱粉、カチオン性アミロペクチン、カチオン性ガラクトマンナン(例えば、グア(guar)またはキャシア(cassia))および/またはカチオン性カルボキシメチルセルロースが含まれる。炭水化物は、場合により加水分解された初発炭水化物が、第4級アンモニウム化合物により4級化されるような公知の様式でカチオン化することができる。しかしながら、炭水化物は、乾式カチオン化プロセスによりカチオン化することもできる。また、ポリビニルアルコールをカチオン性炭水化物に添加することもできる。

原則として、重合体カチオン性炭水化物は、材料の乾物を基準として、1~5、好ましくは1~3重量%の量とする。これは主として所望の応用分野に依存する。高い温度安定性を有する材料を製造する場合、少量のカチオン性炭水化物を使用する。高温で使用する材料には、例えば化学工学および

モータ製造の際に使用する梱包材料並びに熱ガスおよび液体の温度安定性フィルタ材料が含まれる。更に、比較的高い濃度の炭水化物を用い、この発明による材料を製造の際の、特に乾式製造の際の断熱材料にも使用することができる。例えばケーブル回線や火災保護の断熱であり、耐火ドア、壁並びに天井パネル、熱断熱材料の支持層並びに(デパートにおける)広告を目的とした耐火性展示物のためである。モータ乗用物の製造は応用の他の重要な分野である。温度安定性に加えて、本発明による材料は比重量が低いためである。比較的高い含量のカチオン性炭水化物を用いた場合であっても、カチオン性炭水化物は単に炭化するだけであるため、この材料は発火しない。

カチオン性重合体炭水化物は、一般に200,000~1,000,000、好ましくは300,000~800,000の平均分子量と0.15~0.02の置換の程度とを有する。

また、本発明のよる材料は、カチオン性、アニオン性または非イオン性保留助剤を含有することができる。原則として、これらの保留助剤は製紙工業において一般的なものであり、材料の乾物を基準として、好ましくは約0.02~0.2重量%の量で添加する。

約1~10×百万の分子量を有するカチオン性ポリアクリルアミドまたは約80,000~300,000の分子量を有するポリエチレンイミンを保留助剤として使用することができる。

また、本発明による材料は、材料の乾物を基準として、好ましくは約0.2~5重量%の量で湿潤紙力増強剤を含有す

ることができる。適切な湿潤紙力増強剤は、例えば尿素ホルムアルデヒドまたはメラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン樹脂等がある。

三次元成形体としての本発明による材料の形成も本発明の主題をなす。これらには、注型シェル、ファルタ本体、断熱壁、梱包要素等が包含される。

本発明による材料は、好ましくは無機繊維および粒子状無機基材充填剤の水性分散体と活性顔料の水性懸濁物とを混合し、成形の直前にこの混合物にカチオン性重合体炭水化物を添加することにより製造する。成形は、例えば紙または厚紙装置により行うことができる。これはシート作製と指称される。三次元成形体は、好ましくは繊維注型プロセスにより製造する。しかしながら、湿ったままのシートを三次元形状に堆積させ、これを乾燥させることも可能である。

成形は、好ましくはカチオン性重合体炭水化物の添加に続いて水性混合物中でフロックが形成された後に行う。

成形は、好ましくはカチオン性重合体炭水化物の添加に続いて少なくとも10秒終了時点で行う。好ましくは保留助剤をカチオン性重合体炭水化物の添加に続いて添加する。

均一な生成物を得るために、無機繊維および無機基材充填剤を好ましくは別々に湿式分散に供した後に分散体を製造し、その際に別々の分散体を互いに混合する。適切な振盪速度、振盪期間等の選択により、それぞれの構成成分の最適な分散が確保される。分散のパラメータは、例えば無機繊維の性状、長さ並びに厚さ、または基材充填剤粒子の性状、粒子寸法並

びに比重量に依存する。

その後、活性顔料の水性分散体を、無機繊維と無機基材充填剤粒子との混合分散体に添加し、これに対しシート作製の直前(約10～30秒)にカチオン性炭水化物を添加する。続いて保留助剤を添加する。

以下の例に基いて本発明を説明する。

#### 例1～6

長い繊維(2～6mm)を有するガラス繊維を水に予備分散する。その後別の予備分散体を、約3mmまでの繊維長さを有する鉱物繊維から製造する。市販製品「イノルフィル」(ラクサ社、スウェーデンの登録商標)を鉱物繊維として使用する。ガラス繊維および鉱物繊維の重量%を第I表に示す。カオリン(基剤充填剤)の分散体を次に製造する。使用するカオリンの種類、粒子寸法および重量%を同様に第I表に示す。

この3つの予備分散体をコロイド状アモルファスSiO<sub>2</sub>の分散体と完全に混合する。分散体の水分含量は約60～70重量%の量とする。

その後カチオン性澱粉の溶液(セレスター社の市販製品アミジェル、Q-Tak 210)を添加する(溶液の固形分=1重量%)。コロイド状SiO<sub>2</sub>およびカチオン性澱粉の重量%を同様に第I表に示す。

カチオン性澱粉の添加後にフロックが形成する。例6によれば、カチオン性ポリアクリルアミドも、第I表に示す量で保留剤として添加する(ナルコ47-32、ナルコ・ケミカ

ル社の登録商標)。

カチオン性澱粉の添加約20秒後に、水性物質をラビッド-ケーテン・ラボラトリのシート作製プラントに供し、水相を吸引除去する。乾燥後に約0.3mmの厚さを有するシートを得る。試験シートの引張強さを第I表に示す。

例1～6は、驚くべきことに今日の製紙工業の知識レベルに反して、基剤充填剤含量の増加と共に、また粒子の微細性の増大と共に、極めて良好な保留値と同時に強度が顕著に増加することを示す。

既に比較例1および3により粒子の微細性の影響を示したが、比較例3および4は機械的強度に対する充填剤含量の影響を示す。

この発明による例2、5並びに6は、アニオン性凝集性活性顔料の添加により生起する強さの増加を示し、この場合、例2を越えて例5により増加した強さは、同様に基剤充填剤のより多い部分とより大きい粒子の微細性によって与えられる。

例6は、保留助剤を使用することにより、次の比較例5の材料と比較してなお更に強さを増加させ得ることを示す。

#### 例7～10

繊維および充填剤の予備分散体を例1～6に従って製造し、この場合、第II表に示す物質および重量比率を使用する。他の構成成分との予備分散体の混合物並びにシート作製は、例1～6に従い同様に行う。

例7では、硫酸アルミニウムおよび水酸化ナトリウムとし

て現場で製造した水酸化アルミニウム分散体を、コロイド状アモルファスケイ酸の代りに活性顔料として使用する。

例8では、活性顔料としてベントナイトを使用する。例9は比較例(活性顔料なし)として含めた。

例7～10は、本発明による不燃性、無機材料の強度特性に対する種々の凝集性活性顔料の影響を示す筈である。凝集活性顔料の選択および量は、大部分基剤充填剤の特性に依存する。不燃性についての要求は、使用する炭水化物のような有機助剤の量を顕著に制限する。基剤充填剤に活性顔料を添加することにより、懸濁物は最も好適な凝集範囲へと「押され」、許容し得る機械的強度はこれを介してのみ達成される。

これは例1、3(第I表)並びに9(活性顔料を添加していない)による材料の強度を、残りの例のそれぞれの値につき比較することにより示される。

#### 例11～15

予備分散体の製造、分散体の混合物並びにシート作製については、例1～6と同様に行った。個々の物質およびその重量%を第III表に示す。この表に示す例は、適切な置換の程度(DS)および適切な分子量を有する場合は、種々のカチオン性炭水化物を使用することができることを示す。

例15では、2つの異なる炭水化物の組合せを使用するが、これは同様に適切な強度値を与える。

いずれかの厚さに対応するシートを同様に適切な紙または板紙装置(エンドレスワイヤまたはボードマシン)により製造することができる。処方および装置の種類により、全保留

は85～95%の量となる。繊維材料および使用する充填剤の種類および量により、比重は500～1000kg/m<sup>3</sup>の範囲で変動し得る。断熱能力したがって適用範囲は、主として製造される材料の比重量に依存するが、温度安定性は、第1に繊維の融点に向けられる。示した処方例では、何ら困難性なく機械的特性に有害な効果を与えることなく、より高い温度安定性を有する他の繊維によってガラス繊維を置換することができた。

第I表

| 例番号   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|---|------|------|------|------|------|------|
| 重量%   |      |      |      |      |      |      |
| 鉱物繊維<br>(- 3 mm)  | 32.5 | 26.5 | 32.5 | 18.5 | 18.5 | 18.5 |
| ガラス繊維<br>(2-6 mm)                                       | 15.0 | 11.0 | 15.0 | 9.0  | 9.0  | 9.0  |
| カオリンNo. 1<br>シート構造<br>(46% < 2 μm)                      | 50.0 | 54.5 | --   | --   | --   | --   |
| カオリンNo. 2<br>シート構造<br>(71% < 2 μm)                      | --   | --   | 50.0 | 70.0 | 64.5 | 64.5 |
| コロイド状アモルファス<br>SiO <sub>2</sub><br>(粒子寸法<br>15 - 20 nm) | --   | 5.5  | --   | --   | 5.5  | 5.5  |
| カチオン性澱粉<br>分子量<br>800,000 - 1×百万<br>DS: 0.05            | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.45 |
| カチオン性ポリアクリルアミド<br>(ナルコ47-32)                            | --   | --   | --   | --   | --   | 0.05 |
| 引張強さ<br>(MPa)   | 0.9  | 3.8  | 2.3  | 4.0  | 5.3  | 5.6  |

第II表

| 例番号   | 7    | 8    | 9    | 10   |
|---|------|------|------|------|
| 重量%   |      |      |      |      |
| 鉱物繊維<br>(- 3 mm)  | 26.5 | 26.5 | 26.5 | 26.5 |
| ガラス繊維<br>(2-6 mm)                                       | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| カオリンNo. 2<br>シート構造<br>(71% < 2 μm)                      | 56.6 | 58.0 | --   | --   |
| カオリンNo. 3<br>シート構造<br>(45% < 2 μm)                      | --   | --   | 60.0 | 54.5 |
| 硫酸アルミニウム  | 2.0  | --   | --   | --   |
| 水酸化ナトリウム  | 1.4  | --   | --   | --   |
| ベントナイト  | --   | 2.0  | --   | --   |
| コロイド状アモルファス<br>SiO <sub>2</sub><br>(粒子寸法<br>15 - 20 nm) | --   | --   | --   | 5.5  |
| カチオン性澱粉<br>分子量<br>800,000 - 1×百万<br>DS: 0.05            | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| 引張強さ<br>(MPa)   | 4.2  | 4.4  | 1.3  | 4.2  |

第III表

| 例番号   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |
|---|------|------|------|------|------|
| 重量%   |      |      |      |      |      |
| 鉱物繊維<br>(- 3 mm)  | 19.0 | 27.0 | 27.0 | 18.5 | 27.0 |
| ガラス繊維<br>(2-6 mm)                                       | 9.5  | 11.5 | 11.5 | 9.0  | 11.0 |
| カオリンNo. 2<br>シート構造<br>(71% < 2 μm)                      | --   | 54.5 | 54.5 | --   | 54.0 |
| 炭酸カルシウム<br>(99% < 2 μm)                                 | 68.0 | --   | --   | 64.5 | --   |
| アルカリ活性化ベントナイト   | 2.0  | --   | --   | --   | --   |
| コロイド状アモルファス<br>SiO <sub>2</sub><br>(粒子寸法<br>15 - 20 nm) | --   | 5.5  | 5.5  | 5.5  | 5.5  |
| カチオン性グアNo. 1<br>DS: 0.11                                | 1.5  | --   | --   | --   | --   |
| カチオン性グアNo. 2<br>DS: 0.02                                | --   | 1.5  | --   | --   | --   |
| カチオン性グアNo. 3<br>DS: 0.1                                 | --   | --   | 1.5  | --   | 1.0  |
| カチオン性キャシア<br>分子量<br>400,000                             | --   | --   | --   | 2.5  | --   |
| カチオン性澱粉<br>分子量<br>800,000 - 1×百万<br>DS: 0.05            | --   | --   | --   | --   | 1.0  |
| 引張強さ<br>(MPa)   | 4.0  | 4.1  | 4.0  | 4.7  | 4.2  |

## 国際調査報告

International Application No. PCT/EP 89/01287

|  |   |   |
|--|---|---|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER in patent classification symbols, indicate all:<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br>Int.Cl. <sup>5</sup> : D 21 H 21/52, D 21 H 13/36  |   |   |
| II. FIELDS SEARCHED  |   |   |
| Minimum Documentation Searched:  |   |   |
| Classification System  | Classification Symbols  |   |
| Int.Cl. <sup>5</sup>   | D 21 H  |   |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the extent that such Documents are included in the Fields Searched:  |   |   |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>1</sup>  |   |   |
| Category <sup>2</sup>  | Citation of Document <sup>1</sup> , with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>3</sup>   | Relevant to Claim No. <sup>4</sup>                  |
| Y  | EP, A, 0099586 (AMF INC.) 01 February 1984<br>see claims 1-46   | 1-25  |
| Y  | US, A, 4443262 (J.L. PIERSON ET AL)<br>17 April 1984, see the whole document<br>(cited in the application)  | 1-25  |
| A  | GB, A, 2047297 (I.C.I. LTD) 26 November 1980<br>see the whole document  |   |
| A  | BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY,<br>vol. 51, No. 11, May 1981, APPLETON US<br>page 1235 t. mihara et al:<br>"inorganic fiberboard for heat insulation" |   |
| A  | BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY,<br>vol. 57, No. 9, March 1987, APPLETON US<br>page 1351 k. noshiro et al.:<br>"mineral fiberboard"                    |   |
| A  | BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY,<br>vol. 58, No. 4, October 1987, APPLETON US<br>page 564 s. toyoshira et al.:   |   |
| <sup>1</sup> Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not<br>considered to be of particular relevance<br>"B" document published on or after the international filing date<br>"C" document which may throw doubts on novelty claim(s) or<br>which is cited to establish the publication date of another<br>document or other special reason (as specified)<br>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or<br>other means<br>"E" document published prior to the international filing date but<br>later than the priority date claimed<br><sup>2</sup> "T" later document published after the international filing date<br>or priority date and not in conflict with the application but<br>cited to understand the principle or theory underlying the<br>invention<br><sup>3</sup> "X" document of particular relevance: the claimed invention<br>cannot be considered novel or cannot be considered to<br>involve an inventive step<br><sup>4</sup> "Y" document of particular relevance: the claimed invention<br>cannot be considered to involve an inventive step when the<br>document is combined with one or more other such docu-<br>ments, such combination being obvious to a person skilled<br>in the art<br><sup>5</sup> "A" document member of the same patent family |   |   |
| IV. CERTIFICATION  |   |   |
| Date of the Actual Completion of the International Search  |   | Date of Mailing of this International Search Report |
| 02 May 1990 (02.05.90)   |   | 09 May 1990 (09.05.90)                              |
| International Searching Authority  |   | Signature of Authorized Officer                     |
| European Patent Office   |   |   |

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (January 1988)

International Application No. PCT/EP 89/01287

|  |   |                                    |
|--|---|------------------------------------|
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) |   |                                    |
| Category <sup>2</sup>  | Citation of Document <sup>1</sup> , with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>3</sup> | Relevant to Claim No. <sup>4</sup> |
|  | "Inorganic fiberboard"  |                                    |

Form PCT/ISA/219 (continuation) (January 1988)

## 国際調査報告

EP 8901287  
SA 32220

This annex lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report.  
The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/05/90

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0099586                              | 01-02-84            | US-A- 4578150              | 25-03-86            |
|   |                     | AU-A- 1887483              | 23-02-84            |
|   |                     | CA-A- 1221080              | 28-04-87            |
|   |                     | WD-A- 8400569              | 16-02-84            |
|   |                     | US-A- 4596660              | 24-06-86            |
| US-A-4443262                              | 17-04-84            | CA-A- 1189255              | 25-06-85            |
|   |                     | DE-A, C 3324395            | 05-04-84            |
|   |                     | FR-A, B 2533948            | 06-04-84            |
|   |                     | GB-A, B 2127867            | 18-04-84            |
| GB-A-2047297                              | 26-11-80            | JP-A- 55136159             | 23-10-80            |

EPC FORM 2000

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

D 21 H 13/36  
17/28  
17/37

8723-4L  
7003-4L

D 21 H

3/38  
5/18

1 0 1

Z

⑦発明者 ドブランツキー ベーター

ドイツ連邦共和国、デー - 8359 オルテンブルク、フラウエンフェルト 7

⑦出願人 ドブランツキー ベーター

ドイツ連邦共和国、デー - 8359 オルテンブルク、フラウエンフェルト 7